

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-341008

(43)Date of publication of application : 11.12.2001

(51)Int.Cl.

B23B 27/14

B23P 15/28

C23C 16/34

(21)Application number : 2000-166575

(71)Applicant : HITACHI TOOL ENGINEERING  
LTD

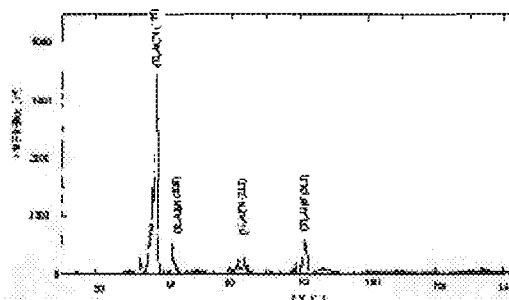
(22)Date of filing : 02.06.2000

(72)Inventor : FUKUNAGA YUZO  
ISHII TOSHIO  
OKAYAMA SHIRO(54) TITANIUM NITRIDE-ALUMINUM FILM COATED TOOL AND MANUFACTURING  
METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To inexpensively provide a titanium nitride-aluminum film coated tool excellent in film adhesion as compared with a conventional coated tool, dense and high in film hardness and extremely excellent in performance by a comparatively easy method.

SOLUTION: The titanium nitride-aluminum film coated tool is constituted so as to impart tensile residual stress to a titanium nitride-aluminum film, to make a crystal structure as a cubic phase and to contain chlorine by 0.01 to 2 mass %.



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the tool which covers a titanium nitride aluminum film in more detail about the covering tool used as a cutting tool, an abrasion-resistant tool, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art]Generally membranes are formed by PVD at 400-500 \*\*, and the titanium nitride aluminum film is used abundantly as coating membrane for rotating rotary tools. However, although comparatively good abrasion resistance is shown, since forming temperature is low temperature comparatively, the titanium nitride aluminum film formed by PVD has a fault which is inferior in the adhesion between a film, a base, or a film. Compared with a CVD method, a film is attached as a general fault by PVD, the surroundings are bad and there are problems, like that it is not suitable for complicated shape and it is inferior to mass production nature.

[0003]On the other hand, although the titanium nitride aluminum film which forms membranes with a CVD method is also proposed in JP,05-337705,A, the patent No. 2999346 gazette, etc., Since membranes are comparatively formed at low temperature using plasma, while the adhesion between films is inferior, chlorine remains, film hardness is low and the fault in which abrasion resistance is inferior is in a film. Although a film is attached and it is improved rather than PVD also in respect of the surroundings, the unevenness of the thickness resulting from the unevenness of plasma and membraneous quality is avoided, and is unsuitable in \*\*\*\*, the tool of complicated shape, a large-sized tool, a tool with much quantity, etc. Since strict management of plasma is indispensable for the quality stable furthermore, the mass production by a large-sized device is difficult, its manufacturing cost is dramatically as high as a complicated and expensive installation cost conjointly, and the actual condition is that

production in a commercial base therefore is not performed at all.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]based on these actual condition, there is the issue which this invention tends to solve in providing cheaply the titanium nitride aluminum film covering tool whose film hardness membranous adhesion is excellent as compared with the former, it is precise, and is high and which is markedly alike and is excellent in performance by a comparatively easy process.

[0005]

[Means for Solving the Problem]A titanium nitride aluminum film covering tool concerning this invention makes it a gist to make a crystal structure into a cubic and to make content chlorinity into 0.01 - 2 mass % while it is pulled to a titanium nitride aluminum film and gives remaining stress.

[0006]A titanium nitride aluminum film covering tool concerning this invention, By considering it as a film which improves membranous adhesion and makes a crystal structure a cubic and on which \*\*\*\*\* is not intermingled by a titanium nitride aluminum film's pulling and having remaining stress. Crystallinity is highly precise, a wear-resistant outstanding titanium nitride aluminum film can be realized, when chlorinity is 0.01 to 2 mass %, film hardness becomes high, the abrasion resistance of a tool is high and further outstanding performance is realized. If chlorinity exceeds 2 mass %, a fault to which membranous hardness falls to and abrasion resistance as a tool falls will appear.

[0007]As for this invention, it is preferred in said titanium nitride aluminum film that an aluminum content is 0.3 to 60 mass %, its 10 - 50 mass % is still more preferred, and it is most preferred that it is 20 to 45 mass %. When an aluminum content in a titanium nitride aluminum film is 0.3 to 60 mass %, Membranous oxidation resistance improves and the still better performance is realized, and when the amount of aluminum possession in a film is ten to 50 mass %, It is judged that membranous oxidation resistance improves further, still better performance is realized, and the performance where oxidation resistance which was most excellent when an aluminum content in a film was 20 to 45 mass % was acquired and which was most excellent is realized.

[0008]As for this invention, it is preferred that a field where X diffraction intensity of said titanium nitride aluminum film is the strongest is a field (111) or (311) a field. When the X diffraction peak strongest degree side of a titanium nitride aluminum film is a field (111) or (311) a field, it is judged that a film with high crystallinity is realized and the still better performance is realized.

[0009]This invention is manufactured when said titanium nitride aluminum film forms membranes with a heat CVD method at 700-900 \*\*, using halogenated gas of titanium, halogenated gas of aluminum, and  $\text{NH}_3$  gas at least as material gas. By using  $\text{NH}_3$  gas,

membranes can be formed with a heat CVD method and it has come out by using halogenated gas for it to be stabilized industrially more cheaply and to form membranes. It is judged that the still better performance in which a titanium nitride aluminum film was precise by forming forming temperature by a high heat CVD method at least, a titanium nitride aluminum film excellent in membranous adhesion was obtained, and abrasion resistance was excellent is realized.

[0010]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained in full detail below. In order to manufacture the covering tool of this invention, when using a heat CVD method, it adjusts so that membranous adhesion may be improved and remains of chlorine in a film may become less than usual PVD and plasma CVD method by making forming temperature high. Furthermore, a film formation condition is set up based on the following knowledge found out by this invention persons. That is, when the field (311) of the X diffraction intensity of a titanium nitride aluminum film becomes strong by setting up forming temperature comparatively highly and also temperature is raised (220), it is in the tendency for a field to become strong. When the titanium nitride aluminum film of this invention article raises the ratio of concentration of the halogenated gas of the halogenated gas/titanium of aluminum with a natural thing, it is in the tendency whose aluminum content in a titanium nitride aluminum film increases.

[0011] An abrasion proof material metallurgy type, molten metal parts, etc. which covered the monolayer or the multilayer hard anodic oxidation coatings which does not restrict to a cutting tool and contains a titanium nitride aluminum film may be sufficient as the use of the titanium nitride aluminum film covering tool concerning this invention. In the covering tool of this invention, a titanium nitride aluminum film is not restricted to N (Ti, aluminum) film. For example (Ti, aluminum), independent or the film which combined more than one and did 0.3-10 mass % addition of each element may be sufficient in Cr, Zr, Ta, Mg, Y, Si, and B at N. In the covering tool of this invention, a ground film is not restricted to TiN, and also when a TiC film, an AlN film, a ZrN film, a ZrCN film, and a TiCN film are formed, for example as a ground film, the operation effect of the approximately said appearance can be obtained as the following example. In the covering tool of this invention, the titanium nitride aluminum film does not necessarily need to be an outermost film, for example, may cover an aluminum oxide film, titanium compounds (for example, a TiN film, the multilayer film of a TiCN film and a TiN film, and a TiCN film, etc.), etc. on it further.

[0012]

[Example] Next, this invention is not limited by these examples although an example explains the covering tool of this invention concretely. The cemented carbide board for cutting tools of the throwaway tip which consists of a presentation of WC72 mass %, TiC8 mass %, C(Ta, Nb) 11 mass %, and Co9 mass % is set in a heat CVD furnace, H<sub>2</sub> carrier gas, TiCl<sub>4</sub> gas, and N<sub>2</sub>

gas were used for material gas, and TiN of 0.3-micrometer thickness was first formed in the substrate face at 900 \*\*. Then, temperature : 700-900 \*\* and material gas  $\text{TiCl}_4$  gas:0.05 - 4.0vol%,  $\text{AlCl}_3$  gas : 0.03 - 2.5vol% and  $\text{NH}_3$  gas:0.05 - 3.0vol%, Make it change by \*\*\*\*\* and 6000 ml/m of remainders are poured in a CVD furnace as carrier gas of  $\text{H}_2$  and  $\text{N}_2$ , Forming pressure: By making it react on the conditions changed in the range of 2.7 - 15.9KPa, 8-micrometer-thick various titanium nitride aluminum films were formed, and the example of this invention of the sample numbers 1-32 shown in Table 1 was acquired.

[0013]

[Table 1]

	試料 番号	結晶 構造	膜残留応 力の符号	C I 含有量 (質量%)	Al 含有量 (質量%)	X線回折 最大強度面	膜剥離	連続切 削寿命 (分)
本 発 明 例	1	立方晶	(+)	0.7	0.2**	(111)	なし	6
	2	立方晶	(+)	0.01	0.3	(111)	なし	8
	3	立方晶	(+)	0.3	3.2	(311)	なし	8
	4	立方晶	(+)	0.8	5.6	(311)	なし	9
	5	立方晶	(+)	0.3	10.3	(311)	なし	12
	6	立方晶	(+)	1.2	15.1	(311)	なし	14
	7	立方晶	(+)	1.6	20.2	(111)	なし	15
	8	立方晶	(+)	0.8	25.0	(311)	なし	16
	9	立方晶	(+)	0.4	30.7	(111)	なし	17
	10	立方晶	(+)	0.8	34.2	(311)	なし	19
	11	立方晶	(+)	0.9	34.6	(111)	なし	18
	12	立方晶	(+)	0.7	34.3	(220)***	なし	16
	13	立方晶	(+)	0.9	34.9	(311)	なし	20
	14	立方晶	(+)	0.8	34.2	(200)***	なし	15
	15	立方晶	(+)	0.7	34.6	(111)	なし	16
	16	立方晶	(+)	0.4	34.5	(311)	なし	17
	17	立方晶	(+)	1.3	34.8	(220)***	なし	10
	18	立方晶	(+)	1.4	34.3	(111)	なし	13
	19	立方晶	(+)	1.5	34.1	(311)	なし	14
	20	立方晶	(+)	1.8	34.6	(111)	なし	8
	21	立方晶	(+)	1.9	34.9	(311)	なし	8
	22	立方晶	(+)	0.9	38.3	(111)	なし	18
	23	立方晶	(+)	0.8	40.2	(311)	なし	17
	24	立方晶	(+)	0.6	45.3	(311)	なし	15
	25	立方晶	(+)	0.9	47.8	(111)	なし	15
	26	立方晶	(+)	1.6	49.2	(111)	なし	12
	27	立方晶	(+)	1.4	55.9	(111)	なし	11
	28	立方晶	(+)	1.3	59.5	(311)	なし	10
	29	立方晶	(+)	1.1	65.4**	(311)	なし	7
	30	立方晶	(+)	1.7	70.1**	(111)	なし	6
	31	立方晶	(+)	0.7	80.8**	(111)	なし	6
	32	立方晶	(+)	0.3	90.5**	(111)	なし	6
比 較 例	33	立方晶	(-)*	0.0*	60.5	(200)	あり	<0.5
	34	—*	(+)	0.2	—	—	なし	4
	35	立方晶	(+)	2.5*	59.8	(200)	なし	5

\*は本発明の範囲外となる項目

\*\*は請求項 2 に係る発明の範囲外となる項目

\*\*\*は請求項 3 に係る発明の範囲外となる項目

[0014] Drawing 1 is a typical X diffraction pattern of this invention article measured in 2theta=10-145 degree with 2 theta-theta scanning method using the X-ray diffractometer by physical science electrical-and-electric-equipment stock incorporated company, and RU-200BH by making the coat portion of the tool side flat part of the sample number 11 into a measuring plane. To X line source, the software built in the device removed the background using the CuKalpha<sub>1</sub> line (lambda= 0.15405 nm). The grating constant calculated from 2theta value of each peak of the titanium nitride aluminum film of this invention article for which it

asked from the X diffraction pattern of drawing 1, X diffraction intensity, and each 2theta value is summarized in Table 2, and is shown. Drawing 1 and Table 2 show that the X diffraction pattern of the titanium nitride aluminum film of this invention article corresponds with the X diffraction pattern of cubic structure well. From Table 2, the grating constant of titanium nitride aluminum is 0.39-0.42 nm, and X diffraction intensity is understood that a field (111) is the strongest and then the intensity of a field (311) is strong.

[0015]

[Table 2]

2 $\theta$ 値 (°)	面指数 (h k l)	X線回折強度 (s <sup>-1</sup> )	格子定数 (nm)
37.6	(111)	3446	0.41358
43.3	(200)	170	0.41738
63.8	(220)	133	0.41193
81.4	(311)	645	0.39249
平均值			0.40885
標準偏差 $\sigma_{n-1}$			0.00965

[0016]Membranous remaining stress was measured by psi fixed method (theta-2theta linkage scan) using the X-ray diffractometer made from Physical science Electrical and electric equipment (RU-200BH), and the software for stress measurement (Manual No.MJ13026A01). The presentation of the produced film was measured using Horiba 7000 [energy dispersion form X-rays spectroscopic analyzer (EDX) EMAX-]. Measurement is analyzing the presentation of a membrane surface, and to the measurement depth of EDX being about 2 micrometers, since the thickness of a titanium nitride aluminum film is as thick as 8 micrometers, it is considered that the presentation of only a titanium nitride aluminum film is analyzed. The Al content of the titanium nitride aluminum film of the analyzed this invention article, Cl content, and the measurement result of the numerals of remaining stress are written together to Table 1. The numerals of remaining stress express tension with (+), and express compression with (-). Table 1 shows that the titanium nitride aluminum film of the example of this invention has tension remaining stress.

[0017]In order to clarify influence on the performance by the existence of the tension remaining stress in a titanium nitride aluminum film, The titanium nitride aluminum film of 8-micrometer thickness was continuously TiN(ed) and formed by the arc ion PUREN Tyng method which is a kind of PVD on the same cemented carbide board for cutting tools as the example of this invention, and it was considered as the comparative example 33. The numerals of film remaining stress had compressive residual stress by (-), and the produced comparative example 33 had the cubic structure where a grating constant was 0.41566 nm.

[0018]In order to clarify influence on the performance by the crystal structure of a titanium nitride aluminum film not being a cubic, the TiN film was formed on the same conditions as the



example of this invention on the same cemented carbide board for cutting tools as the example of this invention. Compared with the forming temperature of 930-980 \*\*, and the example of this invention, more  $\text{TiCl}_4$  gas at an elevated temperature Then, 0.3vol%,  $\text{NH}_3$  gas 3vol% for  $\text{AlCl}_3$  gas 3vol%, The comparative example 34 was produced by passing 5500 ml/m of material gas which comprised \*\*  $\text{H}_2$  carrier gas 20vol% in  $\text{N}_2$  gas in a CVD furnace, and forming the titanium nitride aluminum film of 8-micrometer thickness by forming pressure 17.3KPa. The numerals of remaining stress pull the titanium nitride aluminum film of the produced comparative example 34 by (+), and it has remaining stress. The X diffraction pattern of the comparative example 34 is shown in drawing 2. According to drawing 2, the peak of  $\text{TiNAIN}$  has appeared independently, respectively, and the peak of cubic N (Ti, aluminum) is not observed, but it turns out that they are  $\text{TiN}$  and  $\text{AlN}$  film mixture. Although the reason divided into two phases of  $\text{TiN}$  and  $\text{AlN}$  is not clear, it is thought that  $\text{AlN}$  of hexagonal structure became is easy to be formed, and it became that it separates into  $\text{TiN}$ ,  $\text{AlN}$ , and two phases, and membranes are easy to be formed since this comparative example 33 formed membranes at the elevated temperature more compared with the example of this invention.

[0019]In order to clarify influence of the performance on [ in case the chlorinity of a titanium nitride aluminum film exceeds 2% ], the  $\text{TiN}$  film was formed with plasma CVD method on the same cemented carbide board for cutting tools as the example of this invention.  $\text{TiCl}_4$  gas with the forming temperature of 600 \*\* Then, 0.3vol%,  $\text{NH}_3$  gas 3vol% for  $\text{AlCl}_3$  gas 3vol%, 2000 ml/m of material gas which comprised \*\*  $\text{H}_2$  carrier gas 20vol% in  $\text{N}_2$  gas was passed in the plasma-CVD furnace, and the comparative example 35 was produced by forming the titanium nitride aluminum film of 8-micrometer thickness with the forming pressure of 66 Pa. The titanium nitride aluminum which formed membranes to the comparative example 35 was N (Ti, aluminum) single phase, and as a result of having cubic structure and EDX's analyzing, chlorinity was 2.5 mass %.

[0020]Continuous cutting was performed on condition of the following using the example of this invention and comparative example which were produced above, and membranous adhesion and life were evaluated.

Work material S53C (HS35)

Cutting speed 220 m/min delivery It cuts deeply 0.3 mm/rev. 2.0-mm cutting method The adhesion of the dry cutting film was evaluated by observing the existence of film peeling 30 seconds after a cutting start, and was indicated as film peeling to Table 1. The amount of average flank wear and the amount of craters of the edge of a blade were measured whenever machining time passed for 1 minute using the tool maker's microscope, the time when average width of flank wear land amounted to 0.3 mm was judged to be a continuous cutting life, and



this was written together to Table 1.

[0021]Table 1 showed that did not produce film peeling but film adhesion was excellent after 30-second cutting as compared with a comparative example also in which example of this invention. In a continuous cutting test, each this invention article has [ the minimum ] a continuous cutting life as long as 6 minutes or more, and it turns out that it excels. When the aluminum content in [ the cutting test result of the example of this invention of the sample numbers 2-28 to ] a titanium nitride aluminum film is 0.3 to 60 mass %, the ingredient which the tool characteristic in which the continuous cutting life was excellent for a long time with 8 minutes or more is obtained, the tool characteristic where the continuous cutting life became still longer with 12 minutes or more, and which was further excellent is obtained when it is ten to 50 mass %, and is the longest with 18 minutes or more in the time of being 20 to 45 mass %, and was most excellent -- it turns out that the characteristic is obtained. When the chlorine in a titanium nitride aluminum film is 0.01 to 1 mass % by comparing the sample numbers 1-32 of the example of this invention, it turns out that a continuous cutting life becomes still longer, and also the performance is excellent. When a field (111) and (311) a field are maximum strength by comparing the sample numbers 12, 14, and 17 with other examples of this invention, as for the X diffraction intensity of a titanium nitride aluminum film, the time of being a field (200) and (220) a field shows that the continuous cutting life is long. It turns out that the continuous cutting life in which this invention article is good when the content of aluminum is 0.3 to 60 mass % is acquired by comparison of the sample numbers 1, 29, 30, 31, and 32 and other examples of this invention.

[0022]In the comparative example 33, it turned out that a film exfoliates within in 30 seconds in machining time, and membranous performance is inferior to this invention article. It turned out that the comparative examples 34 and 35 reach a continuous cutting life within 5 minutes, and membranous performance is inferior to this invention article.

[0023]

[Effect of the Invention]As mentioned above, in this invention, a titanium nitride aluminum film has \*\*\*\* remaining stress and cubic structure.

Therefore, crystallinity is high, the adhesion of the titanium nitride aluminum film itself is good, and the useful titanium nitride aluminum film covering tool excellent in the performance can be realized.

And the titanium nitride aluminum film covering tool concerning this invention, Since it can manufacture with the easy heat CVD method of structure not using plasma, Since the product of the quality stable in few control items can manufacture cheaply, a film is moreover attached and there is no problem also in surroundings nature even if it uses a large-sized device, the effect which was excellent in many, like the width of applicable tool shape is remarkably wide is demonstrated.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]a tool substrate -- much more -- or an enveloping layer which consists of multilayers being provided and at least one layer of this enveloping layer in a titanium nitride aluminum film covering tool which is a titanium nitride aluminum film which contains titanium, aluminum, and nitrogen at least, A titanium nitride aluminum film covering tool which a crystal structure of this titanium nitride aluminum film is a cubic, and has tension remaining stress, and is characterized by content chlorinity being 0.01 to 2 mass %.

[Claim 2]A titanium nitride aluminum film covering tool characterized by an aluminum content in this titanium nitride aluminum film being 0.3 to 60.0 mass % in the titanium nitride aluminum film covering tool according to claim 1.

[Claim 3]A titanium nitride aluminum film covering tool, wherein X diffraction intensity of this titanium nitride aluminum film serves as the maximum in a field (111) or (311) a field in a titanium nitride aluminum film covering tool given in either of claims 1 and 2.

[Claim 4]In a method of manufacturing, the titanium nitride aluminum film covering tool according to any one of claims 1 to 3 this titanium nitride aluminum film, A manufacturing method of a titanium nitride aluminum film covering tool characterized by forming membranes with a heat CVD method at 700-900 \*\* using halogenated gas and  $\text{NH}_3$  gas of halogenated gas of titanium, and aluminum at least as material gas.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-341008

(P2001-341008A)

(43) 公開日 平成13年12月11日 (2001. 12. 11)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード (参考)

B 2 3 B 27/14

B 2 3 B 27/14

A 3 C 0 4 6

B 2 3 P 15/28

B 2 3 P 15/28

A 4 K 0 3 0

C 2 3 C 16/34

C 2 3 C 16/34

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-166575 (P2000-166575)

(22) 出願日 平成12年6月2日 (2000. 6. 2)

(71) 出願人 000233068

日立ツール株式会社

東京都江東区東陽4丁目1番13号

(72) 発明者 堀永 有三

千葉県成田市新泉13番地の2 日立ツール  
株式会社成田工場内

(72) 発明者 石井 敏夫

千葉県成田市新泉13番地の2 日立ツール  
株式会社成田工場内

(72) 発明者 岡山 史郎

千葉県成田市新泉13番地の2 日立ツール  
株式会社成田工場内

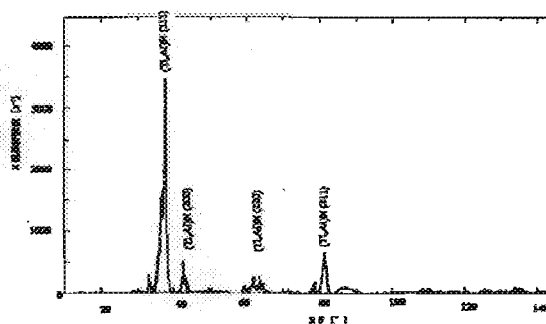
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化チタンアルミニウム膜被覆工具及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 従来に比して膜の密着性が優れ、緻密で膜硬度の高い、格段に性能の優れた窒化チタンアルミニウム膜被覆工具を比較的簡単な製法で安価に提供することを目的とする。

【構成】 窒化チタンアルミニウム膜被覆工具において、窒化チタンアルミニウム膜に引張り残留応力を付与するとともに、結晶構造を立方晶とし、かつ含有塩素量を0.01~2質量%として構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 工具基体に一層又は多層からなる被覆層を設け、該被覆層の少なくとも一層は少なくともチタンとアルミニウムと窒素を含む窒化チタンアルミニウム膜である窒化チタンアルミニウム膜被覆工具において、該窒化チタンアルミニウム膜の結晶構造が立方晶であり、引張り残留応力を有し、かつ含有塩素量が0.01～2質量%であることを特徴とする窒化チタンアルミニウム膜被覆工具。

【請求項2】 請求項1に記載の窒化チタンアルミニウム膜被覆工具において、該窒化チタンアルミニウム膜中のアルミニウム含有量が0.3～60.0質量%であることを特徴とする窒化チタンアルミニウム膜被覆工具。

【請求項3】 請求項1、2のいずれかに記載の窒化チタンアルミニウム膜被覆工具において、該窒化チタンアルミニウム膜のX線回折強度は(111)面または(311)面において最大となることを特徴とする窒化チタンアルミニウム膜被覆工具。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれかに記載の窒化チタンアルミニウム膜被覆工具を製造する方法において、該窒化チタンアルミニウム膜は、原料ガスとして少なくともチタンのハロゲン化ガス、アルミニウムのハロゲン化ガスおよび $\text{NH}_3$  ガスを用い、700～900℃で熱CVD法により成膜することを特徴とする窒化チタンアルミニウム膜被覆工具の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、切削工具、耐摩工具等として用いる被覆工具に関し、より詳しくは、窒化チタンアルミニウム膜を被覆してなる工具に関する。

## 【0002】

【従来の技術】窒化チタンアルミニウム膜は一般にPVD法により400～500℃で成膜されており、回転工具用被覆膜として多用されている。しかし、PVD法により成膜された窒化チタンアルミニウム膜は、比較的良好な耐摩耗性を示すものの、成膜温度が比較的低温であることもあり、膜と基体あるいは膜間の密着性が劣る欠点がある。さらに、PVD法による一般的な欠点として、CVD法に較べ膜の付き回りが悪く、複雑形状に適さない、量産性に劣る、などの問題がある。

【0003】一方、CVD法で成膜する窒化チタンアルミニウム膜も特開平05-337705号公報や特許第2999346号公報等で提案されているが、プラズマを用い比較的低温で成膜されるため、膜間の密着性が劣るとともに膜中に塩素が残留し膜硬度が低く、耐摩耗性が劣る欠点がある。また膜の付き回りの点でも、PVD法よりは改善されるものの、プラズマの不均一に起因する膜厚、膜質の不均一は避けられず、複雑形状の工具、大型の工具、数量が多い工具などに不適である。さらに安定した品質のためにはプラズマの厳格な管理が不

可欠であることもあり、大型装置による量産は難しく、複雑かつ高価な設備費と相まって製造コストが非常に高く、よって商業ベースでの生産はまったく行われていないのが実状である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】これらの実状を踏まえ、本発明が解決しようとする課題は、従来に比して膜の密着性が優れ、緻密で膜硬度の高い、格段に性能の優れる窒化チタンアルミニウム膜被覆工具を比較的簡単な製法で安価に提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明に係る窒化チタンアルミニウム膜被覆工具は、窒化チタンアルミニウム膜に引張り残留応力を付与するとともに、結晶構造を立方晶とし、かつ含有塩素量を0.01～2質量%とする事を要旨とする。

【0006】本発明に係る窒化チタンアルミニウム膜被覆工具は、窒化チタンアルミニウム膜が引張り残留応力を有することにより膜の密着性を高め、結晶構造を立方晶とし、六方晶が混在していない膜とすることで、結晶性が高く緻密で耐摩耗性の優れた窒化チタンアルミニウム膜が実現でき、塩素量が0.01～2質量%であることにより、膜硬度が高くなり、工具の耐摩耗性が高く、更に優れた性能が実現される。塩素量が2質量%を超えると膜の硬度が低下し工具としての耐摩耗性が低下する欠点が現れる。

【0007】また、本発明は、前記窒化チタンアルミニウム膜中にアルミニウム含有量が0.3～60質量%であることが好ましく、10～50質量%が更に好ましく、20～45質量%であることが最も好ましい。窒化チタンアルミニウム膜中のアルミニウム含有量が0.3～60質量%であることにより、膜の耐酸化性が向上し、更に良好な性能が実現されており、膜中のアルミニウム含有量が10～50質量%であることにより、膜の耐酸化性が更に向上し、更に良好な性能が実現され、膜中のアルミニウム含有量が20～45質量%であることにより最も優れた耐酸化性が得られ最も優れた性能が実現されていると判断される。

【0008】また、本発明は、前記窒化チタンアルミニウム膜のX線回折強度が最も強い面が、(111)面または(311)面であることが好ましい。窒化チタンアルミニウム膜のX線回折ピーク最強度面が、(111)面または(311)面であることにより、結晶性が高い膜が実現され、更に良好な性能が実現されていると判断される。

【0009】本発明は、前記窒化チタンアルミニウム膜が、原料ガスとして少なくともチタンのハロゲン化ガス、アルミニウムのハロゲン化ガスおよび $\text{NH}_3$  ガスを用い、700～900℃で熱CVD法により成膜することにより製造される。 $\text{NH}_3$  ガスを用いることにより熱

CVD法により成膜出来、ハロゲン化ガスを用いることにより、より安価に工業的に安定して成膜することが出来る。少なくとも、窒化チタンアルミニウム膜が、成膜温度が高い熱CVD法により成膜されていることにより、緻密で膜の密着性が優れた窒化チタンアルミニウム膜が得られ、耐摩耗性が優れた、更に良好な性能が実現されていると判断される。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳説する。本発明の被覆工具を製作するために熱CVD法を用いる場合は、通常のPVD法やプラズマCVD法より成膜温度を高くすることで、膜の密着性を改善し、膜中の塩素の残留が少なくなるように調整する。さらに成膜条件は、本発明者らによって見出された次の知見に基づき設定される。即ち、成膜温度を比較的高く設定することで窒化チタンアルミニウム膜のX線回折強度の(311)面が強くなり、更に温度を上げると(220)面が強くなる傾向にある。また、当然のことながら本発明品の窒化チタンアルミニウム膜は、アルミニウムのハロゲン化ガス/チタンのハロゲン化ガスの濃度比を上げると窒化チタンアルミニウム膜中のアルミニウム含有量が増える傾向にある。

【0011】本発明に係る窒化チタンアルミニウム膜被覆工具の用途は切削工具に限るものではなく、窒化チタンアルミニウム膜を含む単層あるいは多層の硬質皮膜を被覆した耐摩耗材や金型、溶湯部品等でもよい。本発明の被覆工具において、窒化チタンアルミニウム膜は(Ti、Al)N膜に限るものではない。例えば(Ti、Al)NにCr、Zr、Ta、Mg、Y、Si、Bを単独または複数組み合わせる各元素を0.3~10質量%添

加した膜でも良い。また、本発明の被覆工具において、下地膜はTiNに限るものではなく、例えば下地膜としてTiC膜やAlN膜、ZrN膜、ZrCN膜、TiCN膜を成膜した場合も下記実施例と略同様の作用効果を得ることができる。本発明の被覆工具において、窒化チタンアルミニウム膜は必ずしも最外膜である必要はなく、例えばさらにその上に酸化アルミニウム膜、チタン化合物(例えばTiN膜やTiCN膜およびTiN膜とTiCN膜の多層膜等)等を被覆してもよい。

#### 【0012】

【実施例】次に本発明の被覆工具を実施例によって具体的に説明するが、これら実施例により本発明が限定されるものではない。WC72質量%、TiC8質量%、(Ta、Nb)C11質量%、Co9質量%の組成よりなるスローアウェイチップの切削工具用超硬合金基板を熱CVD炉内にセットし、H<sub>2</sub>キャリアーガスとTiCl<sub>4</sub>ガスとN<sub>2</sub>ガスを原料ガスに用い、基板表面に0.3μm厚さのTiNを900℃でまず形成した。続いて、温度：700~900℃、原料ガスをTiCl<sub>4</sub>ガス：0.05~4.0vol%、AlCl<sub>3</sub>ガス：0.03~2.5vol%、NH<sub>3</sub>ガス：0.05~3.0vol%、の範囲で変化させ、残部はH<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>のキャリアーガスとして毎分6000mlだけCVD炉内に流し、成膜圧力：2.7~15.9KPaの範囲で変化させた条件で反応させることにより厚さ8μmの、様々な窒化チタンアルミニウム膜を成膜し、表1に示す試料番号1~32の本発明例を得た。

#### 【0013】

#### 【表1】

	試料 番号	結晶 構造	膜残留応 力の符号	C1含有量 (質量%)	Al含有量 (質量%)	X線回折 最大強度面	膜剥離	連続切 削寿命 (分)
本 発 明 例	1	立方晶	(+)	0.7	0.2**	(111)	なし	6
	2	立方晶	(+)	0.01	0.3	(111)	なし	8
	3	立方晶	(+)	0.3	3.2	(311)	なし	8
	4	立方晶	(+)	0.8	5.6	(311)	なし	9
	5	立方晶	(+)	0.3	10.3	(311)	なし	12
	6	立方晶	(+)	1.2	15.1	(311)	なし	14
	7	立方晶	(+)	1.6	20.2	(111)	なし	15
	8	立方晶	(+)	0.8	25.0	(311)	なし	16
	9	立方晶	(+)	0.4	30.7	(111)	なし	17
	10	立方晶	(+)	0.8	34.2	(311)	なし	19
	11	立方晶	(+)	0.9	34.6	(111)	なし	18
	12	立方晶	(+)	0.7	34.3	(220)***	なし	16
	13	立方晶	(+)	0.9	34.9	(311)	なし	20
	14	立方晶	(+)	0.8	34.2	(200)***	なし	15
	15	立方晶	(+)	0.7	34.6	(111)	なし	16
	16	立方晶	(+)	0.4	34.5	(311)	なし	17
	17	立方晶	(+)	1.3	34.8	(220)***	なし	10
	18	立方晶	(+)	1.4	34.3	(111)	なし	13
	19	立方晶	(+)	1.5	34.1	(311)	なし	14
	20	立方晶	(+)	1.8	34.6	(111)	なし	8
	21	立方晶	(+)	1.9	34.9	(311)	なし	8
	22	立方晶	(+)	0.9	38.3	(111)	なし	18
	23	立方晶	(+)	0.8	40.2	(311)	なし	17
	24	立方晶	(+)	0.6	45.3	(311)	なし	15
	25	立方晶	(+)	0.9	47.8	(111)	なし	15
	26	立方晶	(+)	1.6	49.2	(111)	なし	12
	27	立方晶	(+)	1.4	55.9	(111)	なし	11
	28	立方晶	(+)	1.3	59.5	(311)	なし	10
	29	立方晶	(+)	1.1	65.4***	(311)	なし	7
	30	立方晶	(+)	1.7	70.1**	(111)	なし	6
	31	立方晶	(+)	0.7	80.8**	(111)	なし	6
	32	立方晶	(+)	0.3	90.5**	(111)	なし	6
比 較 例	33	立方晶	(-)*	0.0*	60.5	(200)	あり	<0.5
	34	-*	(+)	0.2	-	-	なし	4
	35	立方晶	(+)	2.6*	59.8	(200)	なし	5

\*は本発明の範囲外となる項目

\*\*は請求項2に係る発明の範囲外となる項目

\*\*\*は請求項3に係る発明の範囲外となる項目

【0014】図1は試料番号11の工具側面平坦部の皮膜部分を測定面として、理学電気株式会社製のX線回折装置、RU-200BHを用いて $2\theta-\theta$ 走査法により $2\theta=10\sim145^\circ$ の範囲で測定した、本発明品の代表的X線回折パターンである。X線源にはCuK $\alpha_1$ 線( $\lambda=0.15405\text{nm}$ )を用い、バックグラウンドは装置に内蔵されたソフトにより除去した。図1のX線回折パターンから求めた本発明品の窒化チタンアルミニウム膜の各ピークの $2\theta$ 値とX線回折強度および各2\*

\* $\theta$ 値から求めた格子定数とを表2にまとめて示す。図1と表2より、本発明品の窒化チタンアルミニウム膜はX線回折パターンが立方晶構造のX線回折パターンと良く一致していることがわかる。また、表2より、窒化チタンアルミの格子定数は $0.39\sim0.42\text{nm}$ であり、X線回折強度は(111)面が最も強く、次に(311)面の強度が強いことがわかる。

【0015】

【表2】



2θ値 (°)	面指数 (h k l)	X線回折強度 (a <sup>-1</sup> )	格子定数 (nm)
37.6	(111)	3446	0.41358
43.3	(200)	170	0.41738
63.8	(220)	133	0.41193
81.4	(311)	645	0.39249
平均値			0.40885
標準偏差σ <sub>n-1</sub>			0.00965

【0016】膜の残留応力は理学電気(株)製のX線回折装置(RU-200BH)と応力測定用ソフト(Manual No. MJ13026A01)を用いてψ一定法(θ-2θ連動スキャン)により測定した。作製した膜の組成は堀場製作所製のエネルギー分散形X線分析装置(EDX)EMAX-7000を用い測定した。測定は膜表面の組成を分析しており、EDXの測定深さが約2μmであるのに対して窒化チタンアルミニウム膜の膜厚が8μmと厚いため、窒化チタンアルミニウム膜のみの組成が分析されていると考えられる。分析した本発明品の窒化チタンアルミニウム膜のAl含有量およびC1含有量並びに残留応力の符号の測定結果を表1に併記する。残留応力の符号は、引張りを(+)、圧縮を(-)で表す。表1から、本発明品の窒化チタンアルミニウム膜は、引張り残留応力を有することがわかる。

【0017】窒化チタンアルミニウム膜における引張り残留応力の有無による性能への影響を明らかにするために、本発明例と同様の切削工具用超硬合金基板上にPVD法の一つであるアーキイオンブレンディング法にてTiN、続いて8μm厚さの窒化チタンアルミニウム膜を成膜して、比較例33とした。作製した比較例33は、膜残留応力の符号が(-)で圧縮残留応力を有し格子定数が0.41566nmの立方晶構造を有していた。

【0018】窒化チタンアルミニウム膜の結晶構造が立方晶でないことによる性能への影響を明らかにするために、本発明例と同様の切削工具用超硬合金基板上に本発明例と同一の条件でTiN膜を形成した。続いて、成膜温度930~980℃と本発明例に比べてより高温でTiCl<sub>4</sub>ガスを0.3vol%、AlCl<sub>3</sub>ガスを3vol%、NH<sub>3</sub>ガスを3vol%、N<sub>2</sub>ガスを20vol%、残H<sub>2</sub>キャリアーガスで構成された原料ガスを毎分5500mlだけCVD炉内に流し、成膜圧力17.3KPaで、8μm厚さの窒化チタンアルミニウム膜を成膜することにより、比較例34を作製した。作製した比較例34の窒化チタンアルミニウム膜は残留応力の符号が(+)で引張り残留応力を有している。図2に比較例34のX線回折パターンを示す。図2によるとTiN、AlNのピークがそれぞれ単独に現れており、立方晶の(Ti、Al)Nのピークは観察されず、TiN、AlN混合膜であることがわかる。TiNとAlNの2相に分かれる理由は明確ではないが、本比較例33は本\*

10\* 発明例に比べて、より高温で成膜したため、六方晶構造のAlNが成膜されやすくなり、TiNとAlNと2相に分離して成膜され易くなったものと考えられる。

【0019】窒化チタンアルミニウム膜の塩素量が2%を超える場合の性能への影響を明らかにするために、本発明例と同様の切削工具用超硬合金基板上にプラズマCVD法にてTiN膜を形成した。続いて、成膜温度600℃でTiCl<sub>4</sub>ガスを0.3vol%、AlCl<sub>3</sub>ガスを3vol%、NH<sub>3</sub>ガスを3vol%、N<sub>2</sub>ガスを20vol%、残H<sub>2</sub>キャリアーガスで構成された原料ガスを毎分2000mlだけプラズマCVD炉内に流し、成膜圧力66Paで、8μm厚さの窒化チタンアルミニウム膜を成膜することにより比較例35を作製した。比較例35に成膜した窒化チタンアルミニウムは(Ti、Al)N単相であり、立方晶構造をしており、EDXにより分析した結果、塩素量が2.5質量%であった。

【0020】以上で作製した本発明例及び比較例を用いて以下の条件で連続切削を行い、膜の密着性と寿命を評価した。

30 被削材 S53C(HS35)  
 切削速度 220m/min  
 送り 0.3mm/rev  
 切り込み 2.0mm  
 切削方式 乾式切削

膜の密着性は、切削開始30秒後に膜剥離の有無を観察することにより評価し、表1に膜剥離として記載した。また、刃先の平均逃げ面摩耗量とクレーター摩耗量とを工具顕微鏡を用いて切削時間が1分経過することに測定し、平均逃げ面摩耗量が0.3mmに達した時間を連続

40 切削寿命と判断し、これを表1に併記した。  
 【0021】表1より、いずれの本発明例においても、30秒切削後に膜剥離は生じておらず、比較例と比較して膜密着性が優れていることがわかった。また、連続切削テストにおいて、本発明品はいずれも連続切削寿命が最低でも6分以上と長く、優れていることがわかる。試料番号2~28の本発明例の切削試験結果から、窒化チタンアルミニウム膜中のアルミニウム含有量が0.3~60質量%の時、連続切削寿命が8分以上と長く優れた工具特性が得られ、10~50質量%の時は連続切削寿命が12分以上と更に長くなり更に優れた工具特性が得

られ、20～45質量%の時で18分以上と最も長くなっており最も優れた特性が得られることがわかる。本発明例の試料番号1～32を比較することにより、窒化チタンアルミニウム膜中の塩素量が0.01～1質量%の時は、連続切削寿命が更に長くなり、更に性能が優れていることがわかる。試料番号12、14、17と他の本発明例を比較することにより、窒化チタンアルミニウム膜のX線回折強度は(111)面及び(311)面が最大強度の時、(200)面及び(220)面の時より、連続切削寿命が長くなっていることがわかる。試料番号1、29、30、31、32と他の本発明例の比較により本発明品はアルミニウムの含有量が0.3～60質量%の時に良好な連続切削寿命が得られることがわかる。

【0022】比較例33では切削時間が30秒以内で膜が剥離し、膜の性能が本発明品より劣ることがわかった。比較例34及び35は5分以内で連続切削寿命に達し、膜の性能が本発明品より劣ることがわかった。

### 【0023】

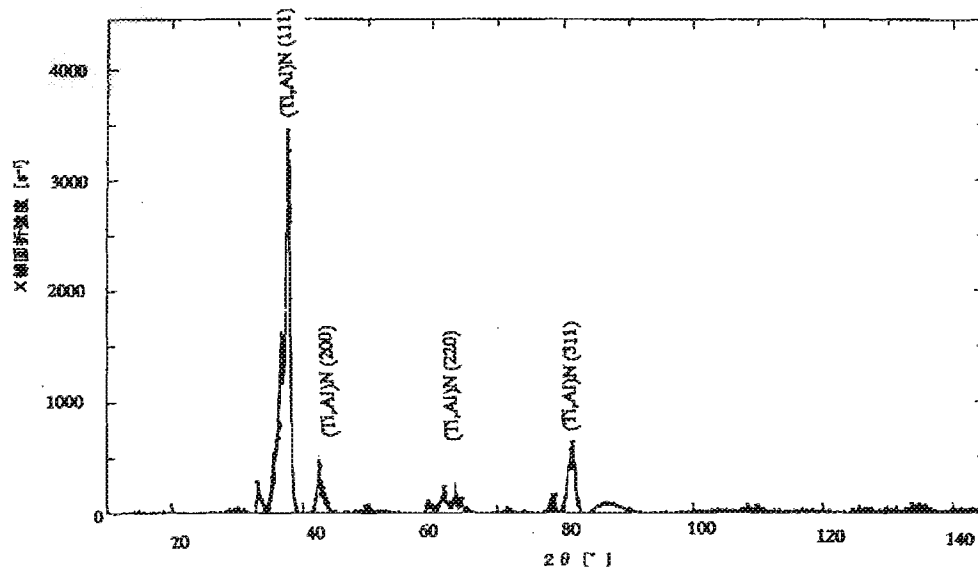
【発明の効果】上述のように、本発明によれば、窒化チタンアルミニウム膜が引張残留応力と立方晶構造とを有することにより、結晶性が高く、窒化チタンアルミニウム膜自体の密着性が良く、性能に優れた有用な窒化チタンアルミニウム膜被覆工具を実現することができる。しかも本発明に係る窒化チタンアルミニウム膜被覆工具は、プラズマを用いず、構造の簡単な熱CVD法により製造可能であるため、大型の装置を用いても少ない管理項目で安定した品質の製品が安価に製造でき、しかも膜の付き回り性にも問題がないため、適用できる工具形状の幅も著しく広い、などの数々の優れた効果を発揮するものである。

### 【図面の簡単な説明】

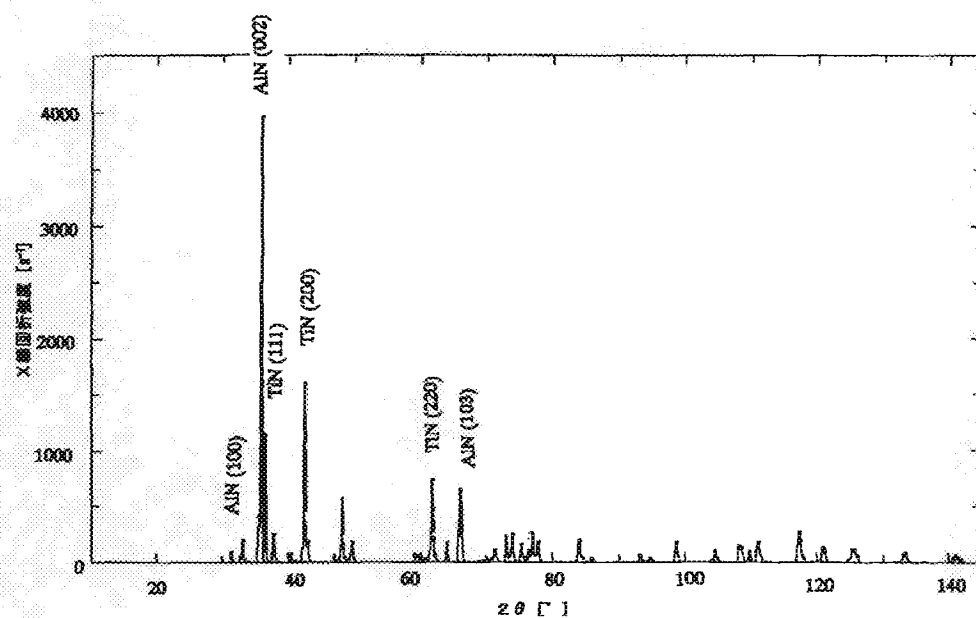
【図1】図1は、本発明に係る窒化チタンアルミニウム被覆工具のX線回折パターン図の一例を示す。

【図2】図2は、比較例34の窒化チタンアルミニウム被覆工具のX線回折パターン図を示す。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 3C046 FF03 FF10 FF13 FF16 FF23  
 FF24  
 4K030 AA02 AA13 AA17 BA02 BA18  
 BA38 BB01 BB12 CA03 FA10  
 LA21 LA22